

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-003787

(43)Date of publication of application : 14.01.1994

(51)Int.Cl.

G03C 7/407

G03C 5/00

G03C 7/413

G03C 7/44

(21)Application number : 04-184615

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 18.06.1992

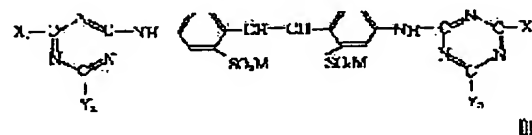
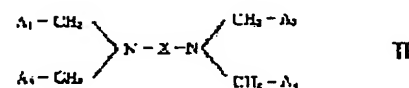
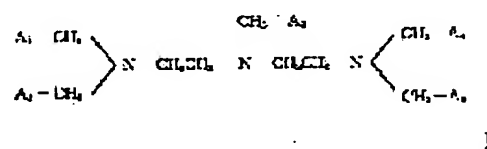
(72)Inventor : KOMA KYOKO

(54) SOLID COLOR DEVELOPING AGENT FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND PROCESSING METHOD USING THAT SOLID COLOR DEVELOPING AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a solid color developing agent for a silver halide photographic sensitive material and processing method of this solid color developing agent suitable for environmental conditions by incorporating specified plural compds.

CONSTITUTION: This solid color developing agent for a silver halide photographic sensitive material contains at least one kind of compd. expressed by formula I or II, and at least one kind of compd. expressed by formula III. In formula I, A1-A5 are -COOM, -PO3M2, or -CH2OH, and M is a hydrogen atom or alkali metal. In formula II, A1-A4 are -COOM, -PO3M1M2, or -CH2OH, M, M1 and M2 are hydrogen atoms, alkali metals or ammonium, and X is a subst. or unsubst. alkylene group of 2-6 carbon number. In formula III, X1, X2, Y1, Y2 are hydroxyl groups, halogen atoms, morphorino groups, alkoxy groups, aryloxy groups, alkyl groups, aryl groups, amino groups, alkylamino groups, etc., and M is a hydrogen atom, alkali metal or other cation.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-3787

(43) 公開日 平成6年(1994)1月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/407			
	5/00	Z		
	7/413			
	7/44			

審査請求 未請求 請求項の数7(全40頁)

(21) 出願番号 特願平4-184615

(22) 出願日 平成4年(1992)6月18日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 高麗 京子

東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 坂口 信昭

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法

(57) 【要約】

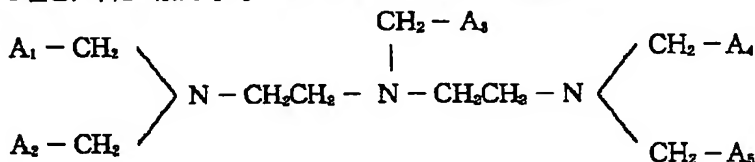
【目的】 第1に社会環境に適合したハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供することであり、第2に溶解不良やそれに伴う問題が生じないハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供することであり、第3に保存性に優れたハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供することにある。

【構成】 本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤は、特定のキレート剤の少なくとも1種と、特定のスチルベン系蛍光増白剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする。又本発明に係る処理方法は、露光されたハロゲン化銀写真感光材料を自動現像機を用いて連続処理する際に、上記の処理剤を溶解して得られる処理液で処理することを特徴とする。

2

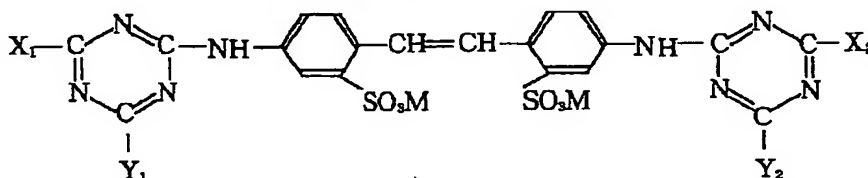
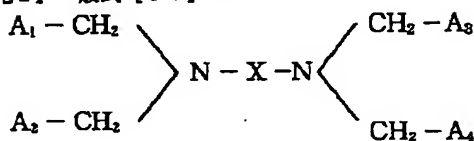
* 化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする
ハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤。

【化1】一般式〔I〕



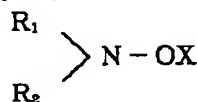
10※〔式中、 $A_1 \sim A_4$ はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_1\text{M}_2$ 又は $-\text{CH}_2\text{OH}$ を表し、 M 、 M_1 、 M_2 はそれぞれ水素原子、アルカリ金属又はアンモニウムを表す。 X は炭素数 2～6 の置換又は無置換のアルキレン基を表す。〕

【化3】一般式 [E]


$$\begin{array}{c} R_{11} \\ \diagdown \\ N - N \\ \diagup \\ R_{12} \end{array} \begin{array}{c} R_{13} \\ \diagdown \\ (R_{15})_n \\ \diagup \\ R_{14} \end{array}$$

〔式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は水素原子、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、 R_{14} はヒドロキシ基、ヒドロキシアミノ基、置換又は無置換の、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルバモイル基またはアミノ基を表す。 R_{15} は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ または

【化6】


$$\begin{array}{c} \text{NH} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$$

40 から選ばれる2個の基を表し、 n は0又は1である。特に $n=0$ の時 R_{14} はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基から選ばれる基を表す。 R_{11} と R_{12} 、 R_{13} と R_{14} は共同してヘテロ環基を形成してもよい。]

【請求項３】固形発色現像処理剤が、顆粒であることを特徴とする請求項１又は２に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤。

【請求項４】固形発色現像処理剤が、錠剤であることを特徴とする請求項１又は２に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤。

50 【請求項5】前記錠剤が、造粒後、打錠されたものである。

3

ることを特徴とする請求項1、2又は5に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤。

【請求項6】前記錠剤が、分別造粒後、打錠されたものであることを特徴とする請求項1、2又は5に記載のハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤。

【請求項7】露光されたハロゲン化銀写真感光材料を自動現像機を用いて連続処理する際に、請求項1～6のいずれかに記載のハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤を溶解して得られる処理液で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び処理方法に関し、詳しくは写真処理性能の安定性に優れ、未露光部のカブリが改良され、かつ液保存性に優れた処理技術に関する。

【0002】

【発明の背景】露光されたハロゲン化銀写真感光材料を発色現像処理する際に、通常発色現像液が用いられる。この発色現像液は、取り扱い易さの便宜を考慮して一つ又は複数の濃厚液パーツの形でプラスチックボトルに入れられ、処理剤キットとしてユーザーに供給されている。ユーザーはこれら処理剤キットを水に溶解して、使用液（スタート液又は補充液）を作成し、使用している。

【0003】近年、当写真処理業界において、ミニラボと呼ばれる小型自動現像機を用いた小規模現像所が急増しており、処理剤用プラスチックボトルの使用量が急激に増加してきている。このプラスチックボトルは軽くて強い性質を有するため、写真処理剤ボトル以外にも広く使用されており、そのためプラスチックの全世界の生産量は年々増加の一途をたどり、1988年には年間1億トンを超す量にまで増加してきている。

【0004】その一方で、廃棄されるプラスチックも膨大な量であり、日本を例にとっても生産量の約40%が年々廃棄されている。このような廃プラスチックは、海洋投棄されると、海洋生物の生息環境の悪化を引き起こしているし、またヨーロッパ地域では、排ガス処理設備の不備な焼却炉で燃焼焼却するため、酸性雨等の問題も引き起こしている。

【0005】このため、早急な対策の実施がせまられており、欧米地域ではプラスチックのリサイクルや使用禁止、又は分解性プラスチックの使用の義務化など法規制の動きが活発となってきているのが実情である。

4

【0006】このような状況の中で、一部とは言え写真用途の処理剤にプラスチックボトルを大量に使用することは極めて好ましくない状況であると言え、本発明等は濃厚液体であった処理剤キットを固形にすることで、プラスチックボトル減少を図ろうとした。

【0007】また環境汚染の問題が地球全体でクローズアップされ始め、1995年には写真処理廃液の海洋時が禁止になることにより、写真処理廃液の減量が求められるようになった。このため補充液の補充量を減らした場合、高濃度の補充液にしなくてはならないので、補充液タンク内で析出してしまうこともあった。補充液の低補充化は前記の理由により継続して求められており、別なる方法として補充液を固形化して不足成分のみ補うことを考えた。

【0008】そこで、まず粉体することを考えたが飛散が激しく、また顆粒にすれば飛散の問題は緩和されたが不十分であり、錠剤にすること好ましいことがわかった。

【0009】しかし、錠剤にしたところ、溶解性があまりよくなく不溶性物質が残存し感光材料に付着し種々の問題を引き起こしたり、また湿度、酸素に対する保存性が悪いという問題があることがわかった。

【0010】そこで、本発明者等は鋭意検討したところ、固形処理剤にある特定の化合物を含有させることにより、上記問題が解決されることを見出した。

【0011】

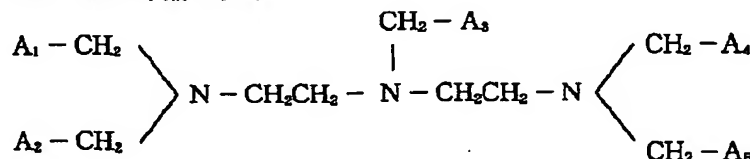
【発明の目的】そこで、本発明の目的は、第1に社会環境に適合したハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供することであり、第2に溶解不良やそれに伴う問題が生じないハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供することであり、第3に保存性に優れたハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤は、下記一般式【I】又は【IV】で示される化合物の少なくとも1種と、下記一般式【E】で示される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする。

【0013】

【化10】一般式【I】



【0014】

$$\begin{array}{ccc} A_1 - \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 - A_3 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ & \text{N} - \text{X} - \text{N} & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ A_2 - \text{CH}_2 & & \text{CH}_2 - A_4 \end{array}$$

【0015】

$$\text{X}_1-\text{C}_4\text{N}_4-\text{Y}_1-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{M})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{M})-\text{NH}-\text{C}_4\text{N}_4-\text{X}_2-\text{Y}_2$$

【0016】

$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagdown \\ N-OX \\ \diagup \\ R_2 \end{array}$$

【0017】

$$\begin{array}{ccccc} R_{11} & & & & R_{13} \\ & \searrow & & \nearrow & \\ & N-N & & & \\ & \nearrow & & \searrow & \\ R_{12} & & & & (R_{15})_{\overline{n}} R_{14} \end{array}$$

または

【0018】

【化15】



30 【0019】また他の好ましい態様としては、前記錠剤が、造粒後、打錠されたものであること、また前記錠剤が、分別造粒後、打錠されたものであることである。

【００２０】次に上記目的を達成する本発明に係るハロゲン化銀写真感光材料の処理方法は、露光されたハロゲン化銀写真感光材料を自動現像機を用いて連続処理する際に、上記のハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤を溶解して得られる処理液で処理することを特徴とする。

【0021】

40 【発明の具体的構成】本発明の固形処理剤を使用液状態に溶解して用いる好ましい処理工程としては、下記の処理工程が挙げられるが、これらに限定されない。

- 1402—

白→定着→水洗→安定

(9) 黒色現像→水洗→反転→発色現像→水洗→調整→漂白定着→水洗→安定

(10) 発色現像→漂白定着→安定

(11) 発色現像→漂白→定着→安定

(12) 発色現像→漂白→漂白定着→安定

(13) 発色現像→漂白定着→定着→安定

(14) 発色現像→漂白定着→漂白定着→安定

(15) 発色現像→定着→漂白定着→安定

(16) 発色現像→漂白→漂白定着→定着→安定

(17) 黒白現像→水洗→反転→発色現像→水洗→調整→漂白→定着→安定

(18) 黒白現像→水洗→反転→発色現像→水洗→調整→漂白定着→安定

なお固形発色現像処理剤を溶解することによって、発色現像液が得られるため、以下の説明では固形発色現像処理剤に含有される各種化合物について処理液中に含有さ*

*れる成分として説明する場合があるが、それらは特にことわらない限り固形発色現像処理剤に含有される成分も意味している。

【0022】他の各処理剤が固形処理剤を溶解して得られるものである場合も同様に扱うものとする。

【0023】なお他の各処理剤も固形処理剤を溶解して得られるものが好ましい。

【0024】以下の説明では、固形処理剤を溶解して得られた処理液を単にタンク液又は処理液と称する。

10 【0025】次に本発明に用いられる一般式【I】、【IV】、【E】、【II】、【III】で示される化合物及び単糖類について説明する。

【0026】以下に示すのは、一般式【I】で示される化合物の具体例であるが、本発明はこれらに限定されない。

【0027】

【外1】

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
I-1	COONa	COONa	COONa	COONa	COONa
I-2	PO ₃ Na ₂	PO ₃ Na ₂	PO ₃ Na ₂	PO ₃ Na ₂	PO ₃ Na ₂
I-3	COOH	COOH	COOH	COOH	CH ₂ OH
I-4	COONa	PO ₃ Na ₂	COONa	COONa	PO ₃ Na ₂
I-5	COOH	CH ₂ OH	COOH	COOH	CH ₂ OH
I-6	COOH	COOH	COOH	COOH	COOH

本発明においては、上記化合物を1種又は2以上を併用できる。上記の内では好ましいのは、I-1又はI-6である。

【0028】一般式【I】で示される化合物の添加量は、発色現像液1リットル当たり0.1～20gの範囲が好ましく、より好ましくは0.2～8gの範囲である。

【0029】次に一般式【IV】で示される化合物について詳述する。

【0030】なお式中、A₁～A₄は特願平1-260628号12頁上から15行～15頁上から3行記載のA₁～A₄と同義であるので詳細な説明を省略する。以下に、前記一般式【IV】で示される化合物の好ましい具体例を示す。

【0031】

【外2】

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	X
IV-1	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
IV-2	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CHCH}_2- \end{array}$
IV-3	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$
IV-4	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
IV-5	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2\text{CHCH}_2- \end{array}$
IV-6	-COOH	-COOH	-CH ₂ CH ₂ OH	-COOH	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
IV-7	-PO ₃ H ₂	-PO ₃ H ₂	-PO ₃ H ₂	-PO ₃ H ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -
IV-8	-PO ₃ H ₂	-PO ₃ H ₂	-PO ₃ H ₂	-PO ₃ H ₂	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$
IV-9	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
IV-10	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
IV-11	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
IV-12	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
IV-13	-COOH	-COOH	-COOH	-COOH	-CH ₂ CH ₂ -

【0032】これら(IV-1)～(IV-13)の化合物の第2鉄錯塩としては、これらの第2鉄錯塩のナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩を任意に用いることができる。本発明の目的の効果及び溶解度の点からは、これらの第2鉄錯塩のアンモニウム塩が好ましく用いられる。

【0033】前記化合物例の中で、本発明において特に好ましく用いられるものは、(IV-1)、(IV-3)、(IV-4)、(IV-5)、(IV-9)であり、とりわけ特に好ましいものは(IV-1)である。

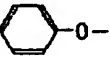
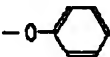
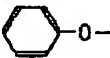
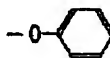
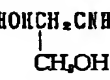








【0034】一般式【IV】で示される化合物の添加量

は、発色現像液1リットル当り0.05～20gの範囲が好ましく、より好ましくは0.1～7gの範囲である。

【0035】次に本発明に用いられる一般式【E】で示される化合物について説明する。一般式【E】の各基あるいはそれらの置換基の詳細については、特願平2-240400号の63頁下から8行～64頁下から3行の記載と同義である。以下に一般式【E】で示される化合物の具体例を挙げる。







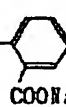
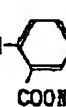
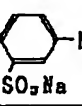
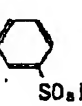









【0036】

【外10】

化合物 No.	M	X ₁	Y ₁	Y ₂	X ₂
E-1	Na		-NHC ₂ H ₄ OH	-NHC ₂ H ₄ OH	-O- 
E-2	Na	HOC ₂ H ₄ NH-	-NHC ₂ H ₄ OH	-NHC ₂ H ₄ OH	-NHC ₂ H ₄ OH
E-3	Na		-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-O- 
E-4	Na	(HOC ₂ H ₄) ₂ N-	-OCH ₃	-OCH ₃	-NHC ₂ H ₄ SO ₃ Na
E-5	Na		-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-NHCH ₂ CHOH CH ₂ OH
E-6	Na	(HOC ₂ H ₄) ₂ N-	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂
E-7	Na		-NHC ₂ H ₄ OH	-NHC ₂ H ₄ OH	-NH- 
E-8	Na		-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-NH- 
E-9	Na	HO-	-NH- 	-NH- 	-OH
E-10	Na	H ₂ N-	-NH- 	-NH- 	-NH ₂

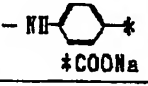
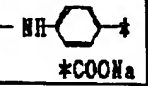
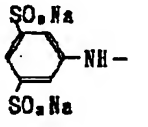
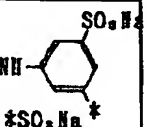
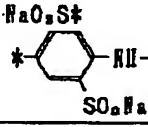
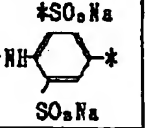
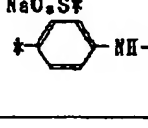


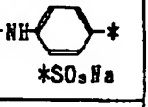
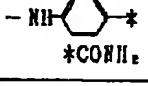
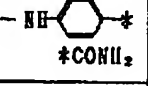




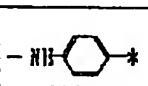
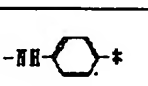
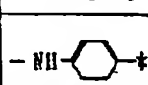
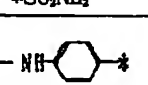
13


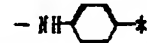
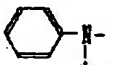



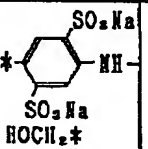
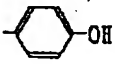
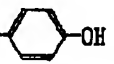
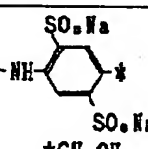
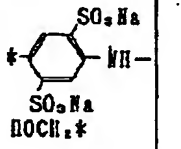
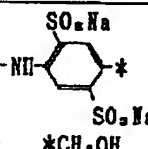
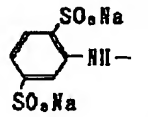


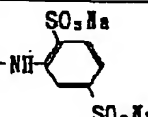
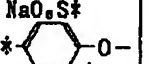

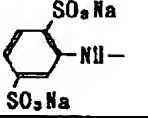
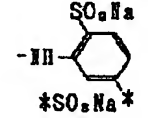
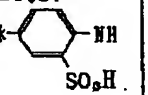
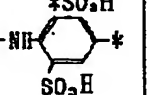
14

化合物 No.	M	X ₁	Y ₁	Y ₂	X ₂
E-11	Na	CH ₃ O-	-NH- 	-NH- 	-OCH ₃
E-12	Na	HOC ₂ H ₄ NH-	-NH- 	-NH- 	-NHC ₂ H ₄ OH
E-13	Na	-(HOC ₂ H ₄) ₂ N	-NH- 	-NH- 	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂
E-14	Na	HOC ₂ H ₄ NH-	-NH- 	-NH- 	-NHC ₂ H ₄ OH
E-15	Na	 -NH-	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-NH- 
E-16	Na	NaO ₃ S-  -NH-	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-NH-  * *-SO ₃ Na
E-17	Na	H ₂ NO ₃ S-  * *NH-	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-NH-  * *-SO ₃ NH ₂
E-18	Na	NaO ₃ S- 	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-  -SO ₃ Na
E-19	Na	HOH ₂ CHCH ₂ CNH- CH ₃	CH ₃ O-	CH ₃ O-	-NHCH ₂ -CH-  * CH ₃ *CH ₂ OH
E-20	Na	(HOC ₂ H ₄) ₂ N-	-NH- 	-NH- 	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂

[0038]



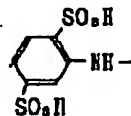
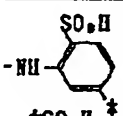
[外12]

化合物 No.	M	X ₁	Y ₁	Y ₂	X ₂
E-21	Na	HOC ₂ H ₄ NH-	-NH-  *	-NH-  *	-NHC ₂ H ₄ OH
E-22	Na	 NH-	-NHC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	
E-23	Na	 NH-	-NHCH ₃	-NHCH ₃	
E-24	Na	 NH-	- 	- 	
E-25	Na	HOC ₂ H ₄ NH-	-NH-  *	-NH-  *	-NHC ₂ H ₄ OH
E-26	Na	HOC ₂ H ₄ NH-	-NH-  *	-NH-  *	-NHC ₂ H ₄ OH
E-27	Na	(HOC ₂ H ₄) ₂ NH-	-NH-  *	-NH-  *	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂
E-28	Na	HOC ₂ H ₄ NH-	-NH-  *	-NH-  *	-NHC ₂ H ₄ OH
E-29	Na	HOC ₂ H ₄ NH-	-NH-  *	-NH-  *	-NHC ₂ H ₄ OH

化合物 No.	M	X ₁	Y ₁	Y ₂	X ₂
E-30	Na	(HOC ₂ H ₄) ₂ N-	-NH-  *	-NH-  *	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂
			*SO ₂ NHC ₂ H ₄ OH	*SO ₂ NHC ₂ H ₄ OH	
E-31	Na	 NH- *C ₂ H ₄ OH*	-NH- 	-NH- 	-NH-  C ₂ H ₄ OH
E-32	Na	 NH- SO ₂ Na SO ₂ Na HOCH ₂ *	-  OH	-  OH	 NH- SO ₂ Na SO ₂ Na *CH ₂ OH
E-33	Na	 NH- SO ₂ Na SO ₂ Na HOCH ₂ *	-NHC ₂ H ₅	-NHC ₂ H ₅	 NH- SO ₂ Na SO ₂ Na *CH ₂ OH
E-34	Na	CH ₃ O-	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₃	-NHCH ₂ CH(OH)CH ₃	-OCH ₃
E-35	Na	 NH- SO ₂ Na	-O- 	-O- 	 NH- SO ₂ Na
E-36	Na	NaO ₂ S* *  O-	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-O-  * *SO ₂ Na
E-37	Na	 NH- SO ₂ Na	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	 NH- SO ₂ Na*
E-38	H	HO ₂ S* *  NH SO ₂ H	-NHCH ₃	-NHCH ₃	 NH- *SO ₂ H SO ₂ H

[0040]

40 [外14]

化合物 No.	M	X ₁	Y ₁	Y ₂	X ₂
E-39	Na	CH ₃ O-	$\begin{array}{c} \text{--NH--CH(CH}_2\text{OH)CH}_2\text{--} \\ \text{--NH--CH(CH}_2\text{OH)CH}_2\text{--} \end{array}$		-OCH ₃
E-40	Na	CH ₃ O-	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-OCH ₃
E-41	Na	CH ₃ O-	-NHC ₂ H ₄ SO ₃ Na	-NHC ₂ H ₄ SO ₃ Na	-OCH ₃
E-42	Na	CH ₃ O-	-NH(C ₂ H ₄ OH)	-NH(C ₂ H ₄ OH)	-OCH ₃
E-43	Na	CH ₃ O-			-OCH ₃
E-44	K	CH ₃ O-	-NHC ₂ H ₄ SO ₃ K	-N(C ₂ H ₄ OH) ₂	-OCH ₃
E-45	H		-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	

【0041】上記の化合物は公知の方法で合成することができる。上記例示化合物の中で特に好ましく用いられるのはE-4、E-24、E-34、E-35、E-36、E-37、E-41、E-44である。これらの化合物の添加量は発色現像液1リットル当たり0.2g~1.0gの範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.4g~5gの範囲である。

【0042】次に本発明に用いられる一般式【I I】で示される化合物について説明する。一般式【I I】において、R₁、R₂はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、R₃-CO-基、R₃-CS-基、R₃-SO₂-基、R₃-SO-基または水素原子を表わし、それぞれ無置換又は置換であってもよい。無置換アルキル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、(好ましくは炭素数1~10、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、isoプロピル基、n-ブチル基)、無置換アリール基は(好ましくは炭素数6~10)、無置換アルコキシ基は(好ましくは炭素数1~10、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ基、メトキシエトキシ基など)である。R₁、R₂が置換基を有する基の場合、これら置換基としてはスルホン酸基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホ基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシルアミノ基等が好ましい。

【0043】更に置換する基はアリール基、ハロゲン原子(塩素、臭素等)、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、ウレイド基、スルフィニル基などがある。

【0044】R₁、R₂は互いに結合して環を形成してもよく、例えばピペリジン、ピリジン、トリアジン、モルホリン、ピロリジン、nアルキルピペラジン、インドリニル等の複素環を形成してもよい。R₃はアルコキシ基、アルキル基、アミノ基又はアリール基をあらわし、それぞれ無置換又は置換のものであってもよく、更に詳しくはR₁、R₂の場合と同義のものが好ましく挙げられる。

【0045】Xは、水素原子又は加水分解反応により水素原子になり得る基を表す。

【0046】Xが加水分解反応により水素原子になり得る基を表す場合の具体例としては、以下のものを挙げる事ができる。

【0047】1) エステル結合又はウレタン結合で保護する方法、即ち、Xは-CO-R'を表す。ここでR'として置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のアミノ基が一つの例として挙げられる。

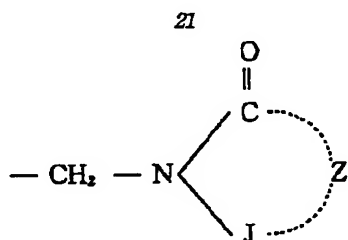
【0048】2) 特開昭57-158638号に記載のイミドメチル封鎖基により保護する方法、即ちXは

【0049】

【化20】

(12)

特開平6-3787



を表す。ここでJは—CO—又は—SO—を表わし、Zは最低1個の5員環又は6員環を有する複素環を完成するのに必要な複数個の原子を表す。

【0050】前記一般式【11】で示されるヒドロキシアミン系化合物の具体例は、米国特許3,287,12

22

5号及び同3,329,034号及び同3,287,124号等に記載されているが、特に好ましい具体的例示化合物としては、特願平2-203169号36~38頁記載の(A-1)~(A-39)及び特開平3-33845号3~6頁記載の(1)~(53)及び特開平3-63646号5~7頁記載の(1)~(52)及び特開平3-184044号4~6頁記載の(1)~(54)、特に(1)、(7)等が挙げられる。

【0051】以下に一般式【11】の特に好ましい具体的例示化合物を示す。

【0052】

【化21】

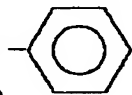
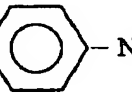
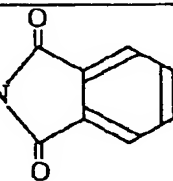
(13)

特開平6-3787

23 例示化合物 No.	R ₁	R ₂	24 X
II-1	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-H
II-2	-CH ₃	-CH ₃	-H
II-3	-C ₃ H ₇	-C ₃ H ₇	-H
II-4	-C ₃ H ₇ (i)	-C ₃ H ₇ (i)	-H
II-5	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-H
II-6	-C ₂ H ₅	-C ₃ H ₇ (i)	-H
II-7	-H	-C ₂ H ₅	-H
II-8	-H	-C ₃ H ₇	-H
II-9	-H	-CH ₃	-H
II-10	-H	-C ₃ H ₇ (i)	-H
II-11	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-H
II-12	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-H
II-13	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-H
II-14	-C ₂ H ₄ SO ₃ H	-C ₂ H ₅	-H
II-15	-C ₂ H ₄ COOH	-C ₂ H ₄ COOH	-H
II-16	-CH(C ₂ H ₅)COOH	-CH(C ₂ H ₅)COOH	-H
II-17	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-H
II-18	-CH ₂ CH ₂ PO ₃ H ₂	-CH ₂ CH ₂ PO ₃ H ₂	-H
II-19	-CH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-H
II-20	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-H
II-21	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-H
II-22	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-C ₂ H ₄ OC ₂ H ₅	-H

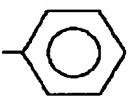
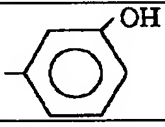
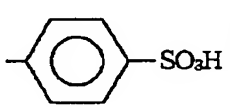
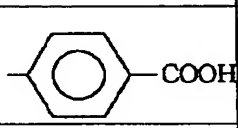
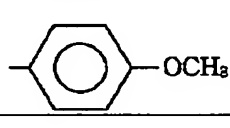
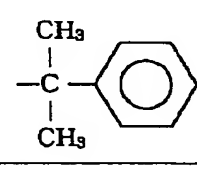
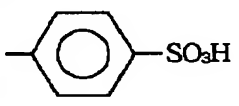
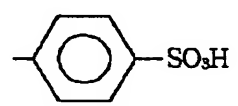
[0053]

[化22]

例示化合物 No.	²⁵ R ₁	²⁶ R ₂	²⁶ X
II-23	-C ₃ H ₇ OCH ₃	-C ₃ H ₇ OCH ₃	-H
II-24	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-COCH ₃
II-25	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	-COC ₂ H ₅
II-26	-CH ₃	-CH ₃	-COCH ₃
II-27	-H	-CH ₃	-COCH ₃
II-28	-H	-CH ₃	-COC ₂ H ₅
II-29	-H	-C ₃ H ₇ (i)	-COC ₂ H ₅
II-30	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-COCH ₃
II-31	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-COC ₂ H ₅
II-32	-CH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-COCH ₃
II-33	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-COCH ₃
II-34	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-COC ₂ H ₅
II-35	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C(=O)- 
II-36	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C ₂ H ₄ OCH ₃	-C(=O)-  -NO ₂
II-37	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-COC ₂ H ₅
II-38	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-CH ₂ N- 
II-39	-CH ₂ CH ₂	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-COC ₂ H ₅
II-40	-CH ₂ CH ₂	-CH ₂ CH ₂ SO ₃ H	-COCH ₃

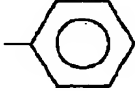
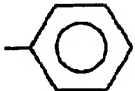
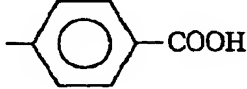
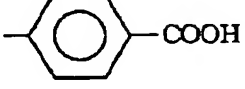
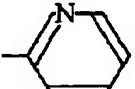
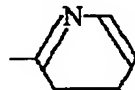
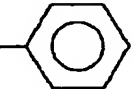

[0054]

[化23]

27 例示化合物 No.	R ₁	R ₂	28 X
II-41	-H	-C ₄ H ₉ (t)	-COCH ₃
II-42	-H	-C ₈ H ₇ (i)	-COC ₂ H ₅
II-43	-H	-CONH ₂	-COC ₂ H ₅
II-44	-OCH ₃	-OCH ₃	-H
II-45	-H	-OCH ₃	-H
II-46	-H	-OC ₂ H ₅	-H
II-47	-H	-OC ₃ H ₇ (i)	-H
II-48	-H		-H
II-49	-H		-H
II-50	-H		-H
II-51	-H		-H
II-52	-H		-H
II-53	-H		-H
II-54			-H



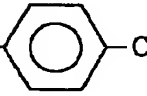

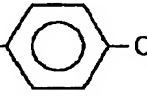
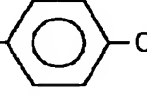
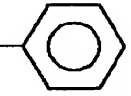
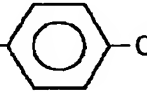
【0055】

【化24】

例示化合物 No.	²⁹ R ₁	³⁰ R ₂	X
II-55			-H
II-56			-H
II-57	-H		-H
II-58	-CH ₃		-H
II-59	-H	-COOC ₂ H ₅	-H
II-60	-H	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-H
II-61	-H	-COCH ₃	-H
II-62	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-CH ₂ COOC ₂ H ₅	-H
II-63	-H	-CONH ₂	-H
II-64		-CO- 	-H
II-65	-H	-COOC(CH ₃) ₃	-H
II-66	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₃	-H
II-67	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ CH ₃	-H
II-68	-H	-SO ₂ CH ₃	-H
II-69	-H	-CH S	-H
II-70	-H	-SOCH ₃	-H

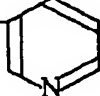
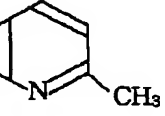
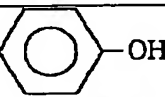
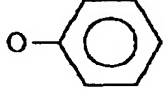
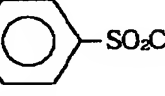
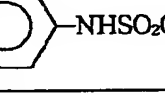
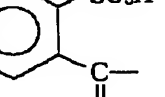
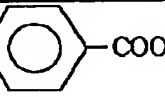
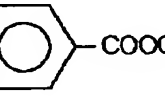
[0056]

[化25]

31 例示化合物 No.	R ₁	R ₂	32 X
II-71	-H	$\begin{array}{c} -C-CH_3 \\ \\ S \end{array}$	-H
II-72	-H	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ S \end{array}$ 	-H
II-73	-H	-SO ₂ - 	-H
II-74	-H	-SO ₂ -  -CH ₃	-H
II-75	-H	-SO- 	-H
II-76	-H	-NH-CH ₂ CH ₃	-H
II-77	-CH ₃	$\begin{array}{c} -C-CH_3 \\ \\ S \end{array}$	-H
II-78	-H	-COCH ₃	-COCH ₃
II-79	-H	-SO ₂ CH ₃	-COCH ₃
II-80	-H	-SO ₂ -  -CH ₃	-COCH ₃
II-81	-CH ₃	-SO ₂ -  -CH ₃	-H
II-82		-SO ₂ -  -CH ₃	-H

[0057]

[化26]

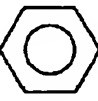

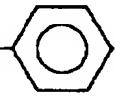
例示化合物 No.	R ₁	R ₂	X
II-83	-H	$\text{--COC}_2\text{H}_5$ \parallel S	-H
II-84	-H	--C-- \parallel S 	-H
II-85	-H	--CO--  --CH_3	-H
II-86	-H	--C-- \parallel S  --OH	-H
II-87	-H	--C--O-- \parallel S 	-H
II-88	-H	--C-- \parallel S  $\text{--SO}_2\text{CH}_3$	-H
II-89	-H	--C-- \parallel S  $\text{--NHSO}_2\text{CH}_3$	-H
II-90	-H	 $\text{--SO}_3\text{H}$ --C-- \parallel S	-H
II-91	-H	--C-- \parallel S  --COOH	-H
II-92	-H	--C-- \parallel S  --COOCH_3	-H

[0058]

[化27]

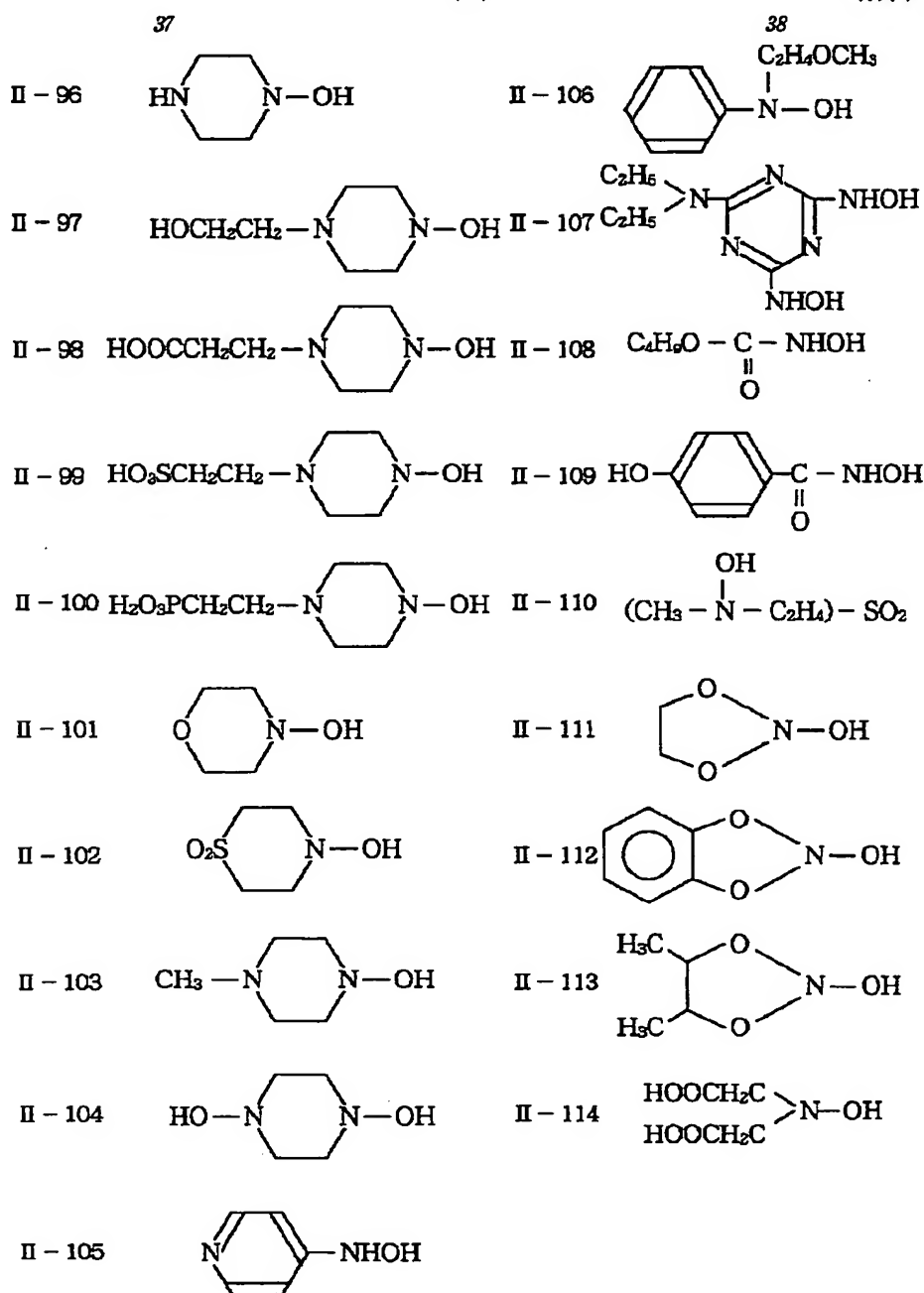
(19)

特開平6-3787

35 例示化合物 No.	R ₁	R ₂	36 X
II-93	-H	$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ 	-COCH ₂ Cl
II-94	-H	$\text{---SO}_2\text{---}$  ---CH_3	-CONH ₂
II-95	-CH ₂	$\text{---CH}_2\text{---}$ 	-H

[0059]

【化28】



これら一般式【I I】で示される化合物は、通常遊離のアミン、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、等塩の形で用いられる。

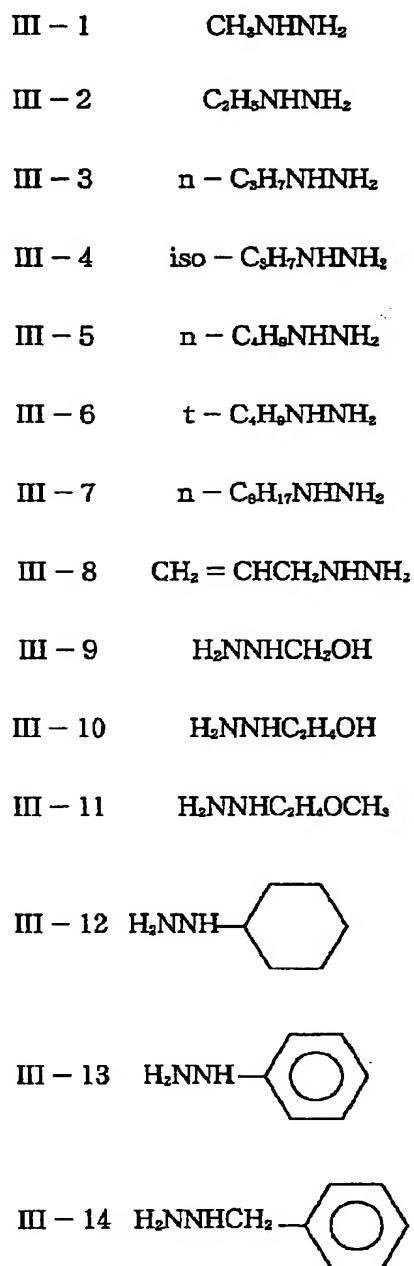
【0060】次に本発明に用いられる一般式【I I I】で示される化合物について説明する。

【0061】以下に一般式【I I I】で示される化合物の具体例を次に示す。

【0062】

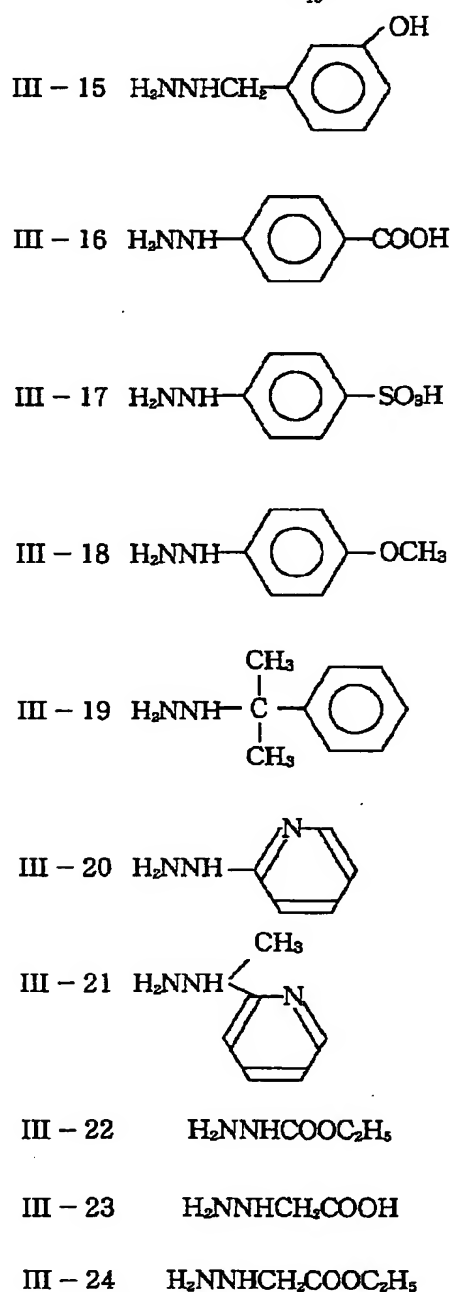
【化29】

39

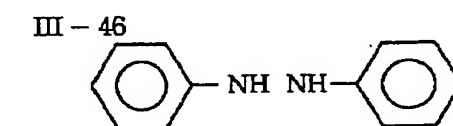
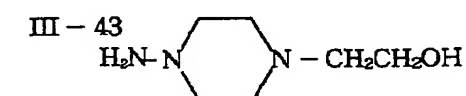
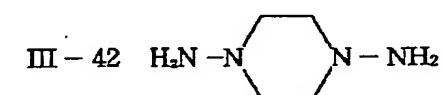
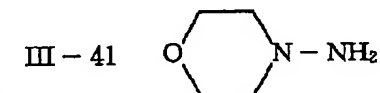
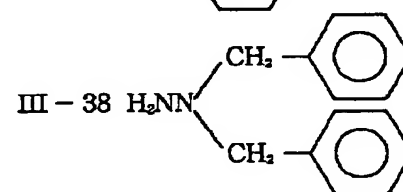
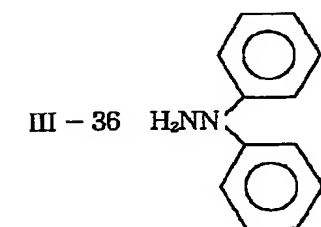
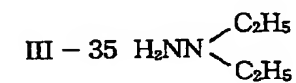
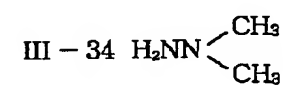
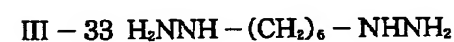
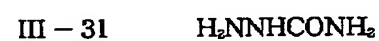
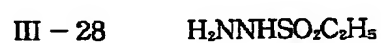
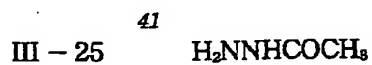


[0063]

40

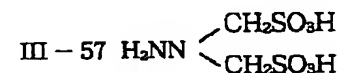
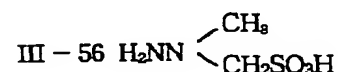
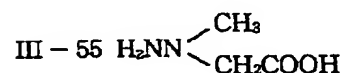
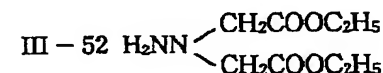
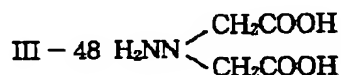
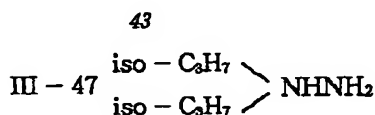


[化30]



[0064]

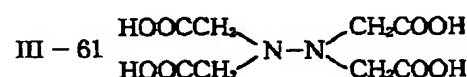
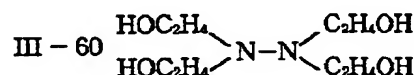
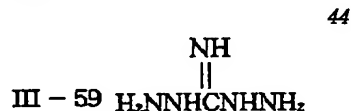
[化31]



これら一般式【I I I】で示される化合物は、通常遊離のアミン、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、炭酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、りん酸塩、酢酸塩等の形で用いられる。

【0065】次に本発明に用いられる単糖類について説明する。

【0066】一般に糖類（炭水化物ともいう）は単糖類と多糖類からなり、多くは一般式C_nH_{2n}O_nを持つ。単糖類とは、一般に多価アルコールにアルデヒドまたはケトンとこれらの還元誘導体、酸化誘導体、脱水誘導体及びアミノ糖、チオ糖等の広い範囲の誘導体を総称する。



または多糖類とは前述の単糖類が二つ以上脱水縮合した生成物をいう。

【0067】これらの糖類のうちで好ましいものは、単糖類に相当するものである。本発明において、用いることのできる単糖類の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0068】S-1) エリトリオール

S-2) β-D-アラビノース

S-3) β-L-アラビノース

S-4) D-キロシース

S-5) L-キロシース

45

- S-6) 2-デオキシ-β-D-リボース
- S-7) α-D-リキソース
- S-8) α-L-リキソース
- S-9) D-リボース
- S-10) L-リボース
- S-11) L-アラビトール
- S-12) D-アラビトール
- S-13) リビトール
- S-14) β-D-アルトロース
- S-15) β-L-アルトロース
- S-16) β-D-アロース
- S-17) β-L-アロース
- S-18) α-D-ガラクトース
- S-18) β-D-ガラクトース
- S-20) α-L-ガラクトース
- S-21) α-D-キノボース
- S-22) α-D-グルコース
- S-23) β-D-グルコース
- S-24) β-D-フルクトース
- S-25) ジキタロース
- S-26) ジキトキソース
- S-27) シマロース
- S-28) L-ソルボース
- S-29) D-タガトース
- S-30) α-D-タロース
- S-31) 2-デオキシ-D-グルコース
- S-32) α-D-フコース
- S-33) α-L-フコース
- S-34) α-D-マンノース
- S-35) L-マンノース
- S-36) α-L-ラムノース
- S-37) D-イノシトール
- S-38) myo-イノシトール
- S-39) ガラクチトール
- S-40) d-ケルシトール
- S-41) D-ケルシトール
- S-42) D-マンニトール
- S-43) L-イズロン酸
- S-44) ガラクタル酸
- S-45) α-D-ガラクトツロン酸
- S-46) D-グルカル酸
- S-47) β-D-グルクロン酸
- S-48) D-グルコン酸
- S-49) L-グルコン酸
- S-50) 2-デオキシ-D-グルコン酸
- S-51) D-マンタロン酸-6, 3-ラクトン
- S-52) メチル=β-D-ガラクトピラノシド
- S-53) メチル=α-D-ガラクトピラノシド
- S-54) メチル=α-D-グルコピラノシド
- S-55) メチル=β-D-グルコピラノシド

46

- S-56) メチル=α-D-フルクトフラノシド
- S-57) メチル=α-D-マンノピラノシド
- S-58) メチル=β-D-マンノピラノシド
- S-59) N-アセチル-α-D-ガラクトサミン
- S-60) N-アセチル-α-D-グルコサミン
- S-61) N-アセチル-α-D-マンノサミン
- S-62) ムラミン酸
- S-63) α-D-ガラクトサミン
- S-64) α-D-グルコサミン
- 10 S-65) D-マンノサミン
- S-66) D-glycero-α-galacto-
-ヘプトース
- S-67) D-glycero-β-L-manno-
-ヘプトース
- S-68) D-manno-ヘプツロース
- S-69) D-alto-3-ヘプツロース
- S-70) D-glycero-D-galacto-
-ヘプチトール
- S-71) D-glycero-D-talo-ヘプ
20 チトール
- S-72) D-erythro-D-galacto-
-オクチトール
- S-73) グリセルアルデヒド

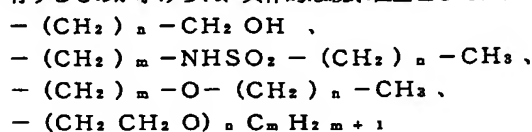
単糖類は広く天然に存在しており、市販品を簡単に入手できる。また、種々の誘導体についても、還元、酸化、あるいは脱水反応などを行うことによって容易に合成できる。

【0069】一般式 [I I]、[I I I] で示される化合物又は単糖類の添加量は、各々発色現像液1リットル
30 当り0.0006~0.6モルの範囲が好ましく、より好ましくは0.001~0.2モルの範囲である。

【0070】発色現像処理工程に用いられる発色現像主薬としては、親水性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物が本発明の目的の効果を良好に奏し、かつかぶりの発生が少ないため好ましく用いられる。

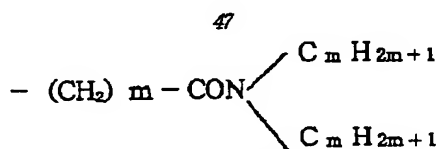
【0071】親水性基を有するp-フェニレンジアミン系化合物はN, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン等の親水性基を有しないp-フェニレンジアミン系化合物に比べ、感光材料の汚染がなく、かつ皮膚についても
40 皮膚がカブレにくいという長所を有する。

【0072】前記親水性基はp-フェニレンジアミン系化合物のアミノ基またはベンゼン環上に少なくとも1つ有するものが挙げられ、具体的な親水性基としては、



【0073】

【化32】



(m及びnはそれぞれ0以上の整数を表す。)、

-COOH、

-SO₃H

等が好ましいものとして挙げられる。

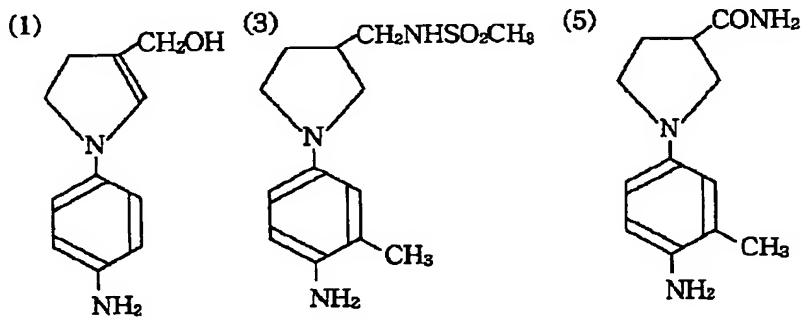
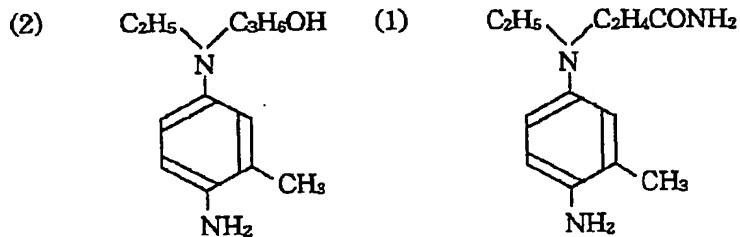
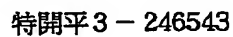
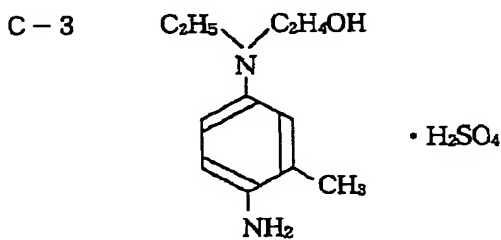
【0074】本発明に好ましく用いられる発色現像主薬の具体的例示化合物としては、特願平2-203169号26~31頁に記載されている(C-1)~(C-16)、特開昭61-289350号8~9頁に記載されている(1)~(8)、特開平3-246543号5~9頁に記載されている(1)~(62)、特開平4-11255号4~6頁に記載されている(1)~(30)、特開平4-19654号10~17頁に記載されている1~78、特開平4-45440号4~5頁に記載されているI-(1)~I-(24)、及び特開平4

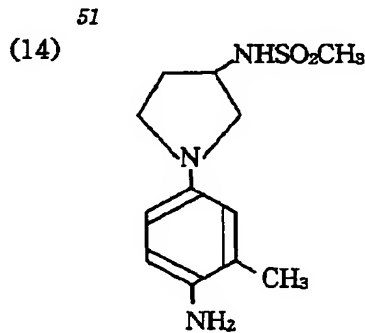
-68347号7~10頁に記載されている(1)~(49)が挙げられ、特に好ましくは特願平2-203169号に記載されている例示化合物(C-1)、(C-3)、特開昭61-289350号に記載されている例示化合物(2)、特開平3-246543号に記載されている例示化合物(1)、特開平4-11255号に記載されている例示化合物(1)、(3)、(5)、(14)、特開平4-19654号に記載されている例示化合物(8)、(9)、特開平4-45440号に記載されている例示化合物I-(1)、及び特開平4-68347号に記載されている例示化合物(5)が挙げられる。

【0075】上記発色現像主薬は通常、塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の塩のかたちで用いられる。

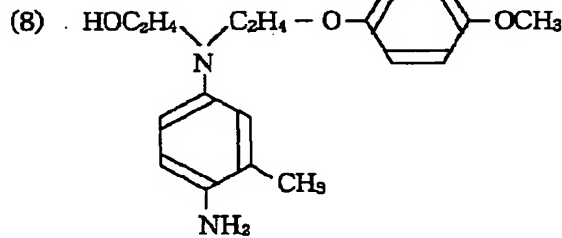
【0076】

【化33】

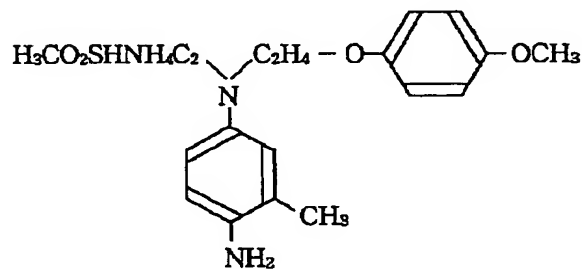




特開平 4-19654



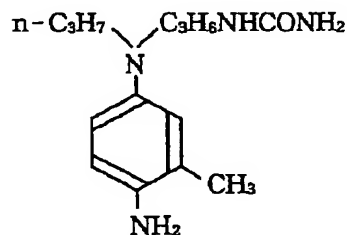
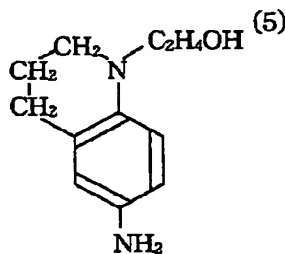
(9)



特開平 4-45440

I-(1)

特開平 4-68347



また、前記発色現像主薬は単独であるいは二種以上併用して、また所望により白黒現像主薬例えばフェニドン、4-ヒドロキシメチル-4-メチル-1-フェニル-3-ピラゾリドンやメトール等と併用して用いてもよい。

【0078】更に、現像主薬とともに補助現像剤を使用することもできる。これらの補助現像剤としては、例えばN-メチル-p-アミノフェノールヘキサルフエート(メトール)、フェニドン、N, N'-ジエチル-p-アミノフェノール塩酸塩、N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩等が知られており、その添加量としては通常0.01~1.0g/lが好ましい。

【0079】さらにまた、その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0080】本発明に係わる発色現像剤中には、保恒剤として亜硫酸塩を微量用いることができ、さらに緩衝剤、現像促進剤、カブリ防止剤を添加できる。更に、現像主薬とともに補助現像剤を使用することもできる。その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0081】本発明において、カブリ防止等の目的で塩素イオン、臭素イオン、及び沃素イオンをカラー現像剤中に添加できる。

53

【0082】さらにまた発色現像剤には、アニオン、カチオン、両性、ノニオンの各界面活性剤を含有させることができる。

【0083】また、本発明の固形発色処理剤には、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸及びその誘導体や、1, 2-ジヒドロキシベンゼン及びその誘導体をキレート剤として含有することもできる。その中で好ましい化合物は、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 5-ジホスホン酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 5, 6-トリホスホン酸であり、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩として用いてもよい。

【0084】本発明に係る漂白液、漂白定着液、定着液又は安定液に用いられる添加剤及び各液に関しては、特願昭-122603号明細書23頁下2行~31頁上1行に記載のものをを用いることができる。

【0085】さらに本発明の処理方法に適用される感光材料については、特願平3-47515号明細書31頁上2行~36頁上10行、特願平4-73394号明細書段落番号【0124】~【0165】に記載の感光材料を用いることができる。

【0086】本発明の固形写真処理剤は、錠剤、顆粒を用いることが好ましいが、より好ましくは錠剤である。

【0087】写真処理剤を固形化するには、濃厚液又は微粉末ないし粒状処理剤を水溶性バインダーを混練し成形するか、仮成形した処理剤の表面に水溶性バインダーを噴霧したりすることで被覆層を形成する等、任意の手段が採用できる(特願平2-135887号、同2-203165号、同2-203166号、同2-203167号、同2-203168号、同2-300409号参照)。

【0088】錠剤処理剤の製造方法は、例えば特開昭51-61837号、同54-155038号、同52-88025号、英国特許1, 213, 808に記載される一般的な方法で製造できる。

【0089】本発明の固形写真処理剤の嵩密度は、その溶解性と強度の観点から0.5~6.0g/cm³のものが好ましく、特に1.0~5.0g/cm³のものが好ましく用いられる。

【0090】本発明において、分別造粒とは、1つの錠剤を作る際に、あらかじめ全ての添加物を混合せず、単独で、あるいは数種を混合して、別々に造粒、そしてそれらを混合して1つの錠剤とすることを言う。

【0091】はじめから全ての添加物を混合し、その混合物を打錠機にあてはめて錠剤にすることは本発明の分別造粒と区別される。

【0092】固形発色現像処理剤の具体的な使用方法としては、

①一旦補充タンク等に貯められた水に溶解させ、発色現像補充液として処理タンクに補充する方法、

54

②処理タンクフィルター層に直接投入して溶解させ、発色現像液として使用する方法が挙げられる。

【0093】どちらの方法も従来の発色現像液及び発色現像補充液と同等の濃度になるように、投入頻度、量を調節することが必要である。①の場合、補充タンクが処理タンクとは別に必要になり、スペースをとることになるので、好ましくは②の方法である。

【0094】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれに限定されるものではない。

【0095】実施例1

下記に示した方法により、本発明の固形発色処理用錠剤を作成し、保存テストを行った。保存条件は、75℃60%RH、23℃60%RH、75℃20%RHで各々4週間保存後、-5℃で2週間保存した。

【0096】操作(A)

現像主薬のCD-3[4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド)エチル)アニリン硫酸塩]100.0gを空気ジェット微粉砕機中で平均粒径10μmになるまで粉砕する。この微粉末を市販の流動層噴霧造粒機中で室温にて約5分間、4.5mlの水を噴霧することにより造粒後、60℃で8分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0097】操作(B)

添加物(c)(種類、量については、表1参照)を操作(A)と同様、粉砕、造粒する。水の噴霧量は3.0mlとし、造粒後、50℃で10分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0098】操作(C)

添加物(a)、(b)(種類、量については、表1参照)、炭酸カリウム500g、臭化カリウム0.3g、p-トルエンスルホン酸ナトリウム100g、水酸化カリウム200gを操作(A)と同様、粉砕した後、市販の混合機で均一に混合する。次に操作(A)と同様、水の噴霧量を200mlとし、造粒を行う。造粒後、造粒物を70℃で15分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0099】操作(D)

上記操作(A)~(C)で調整した造粒物を25℃で40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合する。次に混合物を300個のカラーペーパー用発色現像補充用錠剤になるように均等に分け、菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により圧縮打錠を行った。

【0100】観察項目及び結果は表1に示す。

【0101】

【表1】

55				56		
No.	添加物 (a) 25g	添加物 (b) 30g	添加物 (c) 0.6mol	溶解性	保存後の 外観	備考
1-1	エチレンジアミン 4酢酸 2Na	—	Ⅱ-1 (シュウ酸塩)	××	××	比較
1-2	〃	E-35	〃	××	×	〃
1-3	〃	E-37	〃	×	××	〃
1-4	I-1	—	〃	××	×	〃
1-5	〃	E-34	〃	○	○	本発明
1-6	〃	E-37	〃	◎	○	〃
1-7	〃	E-44	〃	◎	○	〃
1-8	I-2	—	〃	××	△	比較
1-9	〃	E-26	〃	△	○	本発明
1-10	〃	E-35	〃	◎	○	〃
1-11	〃	E-37	〃	◎	○	〃
1-12	〃	E-44	〃	○	○	〃
1-13	I-6	—	〃	××	△	比較
1-14	〃	E-35	〃	◎	○	本発明
1-15	〃	E-37	〃	◎	○	〃
1-16	IV-1	—	〃	×	××	比較
1-17	〃	E-26	〃	○	△	本発明
1-18	〃	E-29	〃	○	○	〃
1-19	〃	E-35	〃	◎	○	〃
1-20	IV-13	—	〃	××	△	比較
1-21	〃	E-14	〃	○	○	本発明
1-22	〃	E-37	〃	◎	○	〃

【0102】

【評価基準】

保存後の外観

○：保存前の錠剤と比べ、形状の変化がない

△：潮解のために形状が変化している

×：潮解のために形状が激しく変化している

×の数が多い程保存後の外観が悪いことを意味する

【0103】溶解性

◎：ケーキングせずすぐに溶けた

：ケーキングせず徐々に溶けた

△：徐々に溶け始めたが、固形残留物があり、激しく攪拌することで溶解した

×：固形残留物があり、激しく攪拌してもなかなか溶解しなかった

40 ×の数が多し程、溶解性が悪いことを意味する。

【0104】実施例2

実施例1と同様の方法で、固形発色処理用錠剤を造り、保存テストを行った。用いた添加物(a)、(b)、(c)の種類、量は表2に示す通りであり、保存テスト条件は実施例1と同様とした。また保存後のCD-3残存率を調べた。観察項目及び結果は表2に示す。

【0105】

【表2】

No.	添加物 (a) 25g	添加物 (b) 30g	添加物 (c) (塩) 0.6mol	溶解性	保存後の外 観	CD-3 残存率 (%)
2-1	I-1	E-37	Na ₂ SO ₃	△	△	90
2-2	"	"	ヒドロキシルアミン硫酸塩	○	△	89
2-3	"	"	II-1 (シュウ酸)	◎	○	98
2-4	"	"	II-9 (塩酸)	◎	△	91
2-5	"	"	II-10 (塩酸)	○	○	94
2-6	"	"	II-11 (塩酸)	○	○	95
2-7	"	"	II-15	◎	○	97
2-8	"	"	II-17	◎	○	96
2-9	"	"	II-20 (シュウ酸)	◎	○	97
2-10	"	"	II-25	○	○	94
2-11	"	"	II-44 (シュウ酸)	△	○	96
2-12	"	"	III-10 (塩酸)	◎	○	97
2-13	"	"	III-16	◎	○	96
2-14	"	"	III-24 (塩酸)	◎	○	95
2-15	"	"	III-41 (塩酸)	○	○	93
2-16	"	"	III-48	◎	○	97
2-17	"	"	III-59 (塩酸)	△	○	95
2-18	"	"	S-2	◎	△	95
2-19	"	"	S-4	○	○	96
2-20	"	"	S-9	◎	○	97
2-21	"	"	S-18	◎	○	93
2-22	"	"	S-64	○	○	98
2-23	"	"	S-74	◎	○	92

実施例3

コニカ (株) 製のQAペーパーType A5を常法により露光後、以下に示す処理剤で、CL-PP-1711自現機に特願平4-141425の図7に記載の改造を施したものをを用いて、ランニングテストを行った。

【0106】1) 発色現像補充用錠剤

操作 (A)

現像主薬のCD-3 [4-アミノ-3メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド)エチル)アニリン硫酸塩] 100.0gを空気ジェット微粉碎機中で平均粒径10μmになるまで粉碎する。この微粉末を市販の流動層噴霧造粒機中で室温にて約5分間、4.5m

lの水を噴霧することにより造粒後、60℃で8分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0107】操作 (B)

添加物 (c) (表3A~C記載) 0.6molを操作 (A)と同様、粉碎、造粒する。水の噴霧量は3.0mlとし、造粒後、50℃で10分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0108】操作 (C)

添加物 (b) (表3A~C記載) 30.0g、炭酸カリウム500g、臭化カリウム0.3g、添加物 (a)

(表3A～C記載) 25.0g、p-トルエンスルホン酸ナトリウム100g、水酸化カリウム200gを操作(A)と同様、粉碎した後、市販の混合機で均一に混合する。次に操作(A)と同様、水の噴霧量を200mlとし、造粒を行う。造粒後、造粒物を70℃で15分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0109】操作(D)

上記操作(A)～(C)で調整した造粒物を25℃で40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合する。次に混合物を300個のカラーペーパー用発色現像補充用錠剤になるように均等に分け、菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により圧縮打錠を行った。

【0110】2) 漂白定着補充用錠剤

操作(E)

エチレンジアミン4酢酸第2鉄カリウム1水塩550g、エチレンジアミン4酢酸20gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の噴霧量は25.0mlとし、造粒後、60℃で15分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0111】操作(F)

チオ硫酸カリウム1770g、亜硫酸ナトリウム200g、臭化カリウム60g、p-トルエンスルフィン酸20gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の噴霧量は15.0mlとし、造粒後、60℃で10分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0112】操作(G)

上記操作(E)、(F)で調整した造粒物を25℃で40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合する。次に混合物を菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当りの充填量を8.5gにして圧縮打錠を行い、300個のカラーペーパー用漂白定着補充用錠剤試料を作成し*

*た。

【0113】3) 安定補充用錠剤

操作(H)

炭酸カリウム10g、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸2ナトリウム200gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の噴霧量を1.0mlとし、造粒後、造粒物を70℃で3分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

10 【0114】操作(I)

チノパールSFP(チバガイギー社製)150g、亜硫酸ナトリウム300g、硫酸亜鉛7水塩20g、エチレンジアミン4酢酸150gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の噴霧量を10.0mlとし、造粒後、造粒物を65℃で5分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて8時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0115】操作(J)

上記操作(H)、(I)で調整した造粒物を25℃で40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合する。次に混合物を菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当りの充填量を0.66gにして圧縮打錠を行い、1000個のカラーペーパー用安定補充用錠剤を作成した。

【0116】(実験) 前記のように作成した発色現像補充用錠剤は、ランニングテスト用として自現機に投入、セットされる前に、以下の条件で保存した。

【0117】保存条件: 70℃、60%RHで3週間-4℃、20%RHで1週間

尚、実際にランニングテストで使う各錠剤が足りない場合は、同様の作成方法を繰り返すものとし、発色現像補充用錠剤においては、先に挙げた条件で保存してから使用した。

【0118】下表に自現機の標準処理条件を示す。

【0119】

【表2A】

処理工程	温度	時間
発色現像	35.0 ± 0.3℃	45秒
漂白定着	35.0 ± 1.0℃	45秒
安定 - 1	33.0 ± 3.0℃	30秒
安定 - 2	33.0 ± 3.0℃	30秒
安定 - 3	33.0 ± 3.0℃	30秒
乾燥	72.0 ± 5.0℃	40秒

安定剤は3槽目に補充され、順次2槽、1槽にオーバーフロー液が流れ込むカスケード方式となっている。

【0120】自現機処理液の準備は下記方法にて行っ

た。

① 発色現像タンク液(23L)

50 自現機発色現像タンクに35℃の温水18Lを入れ、発

61

色現像補充用錠剤を628個投入し、溶解した。次にスターター成分として別に錠剤化しておいた下記処方
のスターターを23個投入し完全溶解後、タンク標線迄温水*

カラーペーパー用発色現像スターター

塩化カリウム

炭酸水素カリウム

炭酸カリウム

62

*を加えタンク液を完成した。

【0121】

4.0g

4.8g

2.1g

【0122】② 漂白定着液(23L)

自現機漂白定着タンクに35℃の温水15Lを入れ、漂白定着補充用錠剤を720個投入し溶解した。溶解後、
タンク標線迄温水を加えタンク液を完成した。

【0123】③ 安定液(1~3槽共15L)

自現機安定タンク1槽目、2槽目、3槽目に各々35℃の温水を12Lづつ入れ、安定補充用錠剤を60個ずつ投入し溶解した。次にタンク標線迄温水を加えタンク液を完成した。

【0124】次に自現機温調中に各補充用錠剤を自現機に付与した補充用錠剤供給装置に各々20個セットし

た。この補充用錠剤はカラーペーパーが3200cm²処理されると1個ずつ投入され、同時に温水供給装置から補充温水が発色現像槽には25.6ml、漂白定着槽には32ml、安定槽の3槽目には80ml供給される様に設定した。

【0125】ランニングテストは発色現像補充用錠剤が2700個投入されるまで行った。テスト後の観察項目及び結果は表3A~Cに示した。

【0126】

【表3A】

63

64

No.	添加物 (a) 25g	添加物 (b) 30g	添加物 (c) (塩) 0.6mol	Dmin (Y)	Dmax (Y)	Dmax (M)	Dmax (C)	71秒- 詰まり	備考
3-1	エチレンジアミン 4酢酸 2Na	-	II-1 (シュウ酸)	0.06	2.21	2.48	2.64	×	比較
3-2	"	E-11	"	0.03	2.20	2.49	2.63	×	"
3-3	"	E-35	"	0.01	2.22	2.51	2.65	×	"
3-4	"	E-37	"	0.01	2.18	2.50	2.65	×	"
3-5	"	E-44	"	0.01	2.20	2.51	2.62	×	"
3-6	I-1	-	"	0.05	2.22	2.52	2.63	△	"
3-7	"	E-9	"	0.03	2.25	2.55	2.70	○	本発明
3-8	"	E-14	"	0.02	2.24	2.56	2.69	○	"
3-9	"	E-25	"	0.03	2.23	2.54	2.70	△	"
3-10	"	E-34	"	0.03	2.26	2.53	2.71	○	"
3-11	"	E-37	"	0.01	2.26	2.58	2.71	◎	"
3-12	"	E-44	"	0.01	2.26	2.55	2.69	◎	"
3-13	I-2	-	"	0.07	2.24	2.52	2.64	△	比較
3-14	"	E-11	"	0.03	2.23	2.54	2.70	○	本発明
3-15	"	E-20	"	0.02	2.24	2.53	2.67	○	"
3-16	"	E-38	"	0.01	2.25	2.55	2.66	◎	"
3-17	"	E-37	"	0.01	2.26	2.56	2.69	◎	"
3-18	"	E-44	"	0.01	2.25	2.55	2.68	◎	"
3-19	I-6	-	"	0.06	2.22	2.53	2.65	○	比較
3-20	"	E-4	"	0.02	2.23	2.56	2.67	△	本発明
3-21	"	E-18	"	0.02	2.25	2.55	2.66	○	"
3-22	"	E-21	"	0.03	2.24	2.54	2.68	○	"
3-23	"	E-34	"	0.01	2.25	2.55	2.69	○	"
3-24	"	E-37	"	0.01	2.26	2.56	2.70	◎	"

[0127]

40 【表3B】

65

66

No.	添加物 (a) 25g	添加物 (b) 30g	添加物 (c) (塩) 0.6mol	Dmin (Y)	Dmax (Y)	Dmax (M)	Dmax (C)	7分 詰まり	備考
3-25	IV-2	-	"	0.04	2.21	2.50	2.63	×	比較
3-26	"	E-9	"	0.02	2.23	2.54	2.7	○	本発明
3-27	"	E-26	"	0.02	2.24	2.52	2.71	△	"
3-28	"	E-37	"	0.02	2.23	2.55	2.69	◎	"
3-29	"	E-41	"	0.03	2.25	2.53	2.71	◎	"
3-30	IV-13	-	II-1 (シュウ酸)	0.02	2.20	2.56	2.62	×	比較
3-31	"	E-11	"	0.02	2.27	2.53	2.71	○	本発明
3-32	"	E-36	"	0.02	2.25	2.52	2.66	△	"
3-33	"	E-44	"	0.02	2.24	2.52	2.68	◎	"
3-34	I-1	E-37	II-7 (シュウ酸)	0.01	2.25	2.25	2.68	◎	"
3-35	"	"	II-10 (塩酸)	0.03	2.26	2.54	2.71	○	"
3-36	"	"	II-11 (塩酸)	0.02	2.26	2.53	2.70	◎	"
3-37	"	"	II-15	0.03	2.25	2.55	2.71	◎	"
3-38	"	"	II-17	0.01	2.25	2.26	2.71	◎	"
3-39	"	"	II-20 (シュウ酸)	0.01	2.26	2.55	2.69	◎	"
3-40	"	"	II-67	0.02	2.24	2.53	2.68	○	"
3-41	"	"	II-113	0.03	2.25	2.53	2.70	◎	"
3-42	"	"	III-1	0.02	2.26	2.54	2.69	◎	"
3-43	"	"	III-8	0.02	2.26	2.55	2.68	○	"
3-44	"	"	III-16	0.01	2.25	2.53	2.71	○	"
3-45	"	"	III-23	0.03	2.24	2.54	2.69	◎	"
3-46	"	"	III-24	0.03	2.25	2.55	2.70	◎	"

【0128】

【表3C】

No.	添加物 (a) 25g	添加物 (b) 30g	添加物 (c) (塩) 0.6mol	Dmin (Y)	Dmax (Y)	Dmax (M)	Dmax (C)	7分 詰まり	備考
3-47	"	"	Ⅲ-48	0.01	2.25	2.56	2.70	◎	"
3-48	"	"	S-2	0.02	2.24	2.54	2.69	◎	"
3-49	"	"	S-4	0.01	2.24	2.55	2.68	◎	"
3-50	"	"	S-6	0.03	2.24	2.55	2.68	○	"
3-51	"	"	S-9	0.02	2.26	2.56	2.70	◎	"
3-52	"	"	S-64	0.01	2.26	2.54	2.71	◎	"
3-53	"	"	S-73	0.02	2.25	2.56	2.70	◎	"

【0129】

【評価基準】

フィルター詰まり

◎ : 全く問題ない

○ : やや詰まったが、循環は大丈夫だった

△ : 始めは大丈夫だったが、次第に詰まり、循環が悪くなった

× : すぐにフィルターが詰まり循環が悪かった

実施例4

固形発色処理剤を得るのに、実施例3では、分別造粒して作成したが、本実施例では以下に示すように、全ての添加物を一度に造粒して錠剤とする方法をとった。

【0130】発色現像補充用錠剤

現像主薬のCD-3 [4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド)エチル)アニリン硫酸塩] 100.0g、添加物(c) (表4A~C記載) 0.6mol、添加物(b) (表4A~C記載) 30.0g、炭酸カリウム500g、臭化カリウム0.3g、添加物(a) (表4A~C記載) 25.0g、p-トリエンルホン酸ナトリウム100g、水酸化カリ*

*ウム200gを空気ジェット微粉碎機中で平均粒径10μmになるまで粉碎した後、市販の混合機で均一に混合する。次にこの微粉末混合物を市販の流動層噴霧造粒機中で室温にて約5分間、210mlの水を噴霧することにより造粒後、60℃で8分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。除去されたら、300個のカラーペーパー用発色現像補充用錠剤になるように均等に分け、菊水製作所製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により圧縮打錠を行った。

【0131】漂白定着補充用錠剤、安定補充用錠剤については、実施例3で用いたものと同様である。

【0132】次いでコニカ(株)製のQAペーパーTypeA5を常法により露光後、上記に示した処理剤を用い、CL-PP-1711自現機の漂白定着液槽、安定液槽に錠剤等供給装置、補充水補充装置等の改造をした自現機でランニングテストを行った。

【0133】下表に自現機の標準処理条件を示す。

【0134】

【表4】

処理工程	温度	時間
発色現像	35.0 ± 0.3℃	45秒
漂白定着	35.0 ± 1.0℃	45秒
安定-1	33.0 ± 3.0℃	30秒
安定-2	33.0 ± 3.0℃	30秒
安定-3	33.0 ± 3.0℃	30秒
乾燥	72.0 ± 5.0℃	40秒

安定剤は3槽目に補充され、順次2槽、1槽にオーバーフロー液が流れ込むカスケード方式となっている。

【0135】自現機処理液の準備は下記方法にて行った。

① 発色現像タンク液(23L)

自現機発色現像タンクに35℃の温水18Lを入れ、発色現像補充用錠剤を628個投入し、溶解した。次にスターター成分として別に錠剤化しておいた下記処方

50 を加えタンク液を完成した。

【0136】

カラーペーパー用発色現像スターター

塩化カリウム

4.0 g

炭酸水素カリウム

4.8 g

炭酸カリウム

2.1 g

【0137】② 漂白定着液 (23 L)

自現機漂白定着タンクに35℃の温水15 Lを入れ、漂白定着補充用錠剤を720個投入し溶解した。溶解後、タンク標線迄温水を加えタンク液を完成した。

【0138】③ 安定液 (1~3槽共15 L)

自現機安定タンク1槽目、2槽目、3槽目に各々35℃の温水を12 Lずつ入れ、安定補充用錠剤を60個ずつ投入し溶解した。次にタンク標線迄温水を加えタンク液を完成した。

【0139】次に自現機温調中に漂白定着及び安定補充用錠剤を自現機に付与した補充用錠剤供給装置に各々20個セットした。この補充用錠剤はカラーペーパーが3200 cm²処理されると1個ずつ投入され、同時に温水供給装置から補充温水が漂白定着槽には32 m l、安定槽には80 m l供給される様に設定した。

【0140】発色現像槽には、補充タンク等に貯められた水に発色現像補充用錠剤を溶解させたものを発色現像

補充液として処理タンクに補充する方法をとった。補充タンクでの補充液は、溶解水10 Lに対して補充用錠剤400個の割合で作った。補充量は、感光材料1.0 m²当り40 m lとした。固形発色処理剤は以下の条件で保存された後に、溶解に使われた。

【0141】保存条件： 60℃、55% RHで3週間
-1℃、20% RHで1週間

尚、実際にランニングテストで使う各錠剤が足りない場合は、同様の作成方法を繰り返すものとし、発色現像補充用錠剤においては、先に挙げた条件で保存してから使用した。

【0142】ランニングテストは、発色現像補充液が69 L、補充されるまで行った。

【0143】テスト後の観察項目及び結果は表4A~Cに示した。

【0144】

【表4A】

71

72

No.	添加物 (a) 25g	添加物 (b) 30g	添加物 (c) (塩) 0.6mol	保存後 の錠剤 の様子	保存後 のCD-3 の残存 率(%)	補充タン ク内での 溶解性	ランニング 処理後	
							Dmin (Y)	Dmax (Y)
4-1	エチレンジアミン 4酢酸 2Na	-	II-1 (シュウ酸)	×	70	×	0.14	2.18
4-2	"	E-4	"	×	72	×	0.09	2.20
4-3	"	E-18	"	×	71	×	0.08	2.20
4-4	"	E-36	"	△	75	×	0.11	2.22
4-5	"	E-37	"	×	80	×	0.10	2.20
4-6	"	E-44	"	×	72	×	0.08	2.20
4-7	I-1	-	"	×	79	×	0.15	2.19
4-8	"	E-3	"	△	99	○	0.05	2.25
4-9	"	E-11	"	○	98	△	0.02	2.24
4-10	"	E-25	"	○	96	◎	0.03	2.26
4-11	"	E-35	"	○	96	◎	0.01	2.25
4-12	"	E-37	"	○	99	◎	0.01	2.26
4-13	I-3	-	"	×	91	×	0.16	2.22
4-14	"	E-1	"	○	98	△	0.01	2.23
4-15	"	E-10	"	△	96	◎	0.03	2.25
4-16	"	E-14	"	○	94	○	0.03	2.26
4-17	"	E-37	"	○	92	◎	0.01	2.26
4-18	"	E-44	"	○	95	◎	0.02	2.26
4-19	I-6	-	"	×	88	×	0.13	2.22
4-20	"	E-4	"	△	94	◎	0.01	2.24
4-21	"	E-21	"	△	97	○	0.03	2.26
4-22	"	E-28	"	○	95	○	0.02	2.24
4-23	"	E-35	"	○	98	◎	0.01	2.25
4-24	"	E-37	"	○	98	◎	0.01	2.26

【0145】

【表4B】

No.	添加物 (a) 25g	添加物 (b) 30g	添加物 (c) (塩) 0.6mol	保存後の錠剤の様子	保存後のCD-3の残存率(%)	補充タンク内での溶解性	リニグ処理後	
							Dmin (Y)	Dmax (Y)
4-25	IV-1	-	II-1	△	70	××	0.08	2.20
4-26	"	E-1	"	○	88	△	0.02	2.25
4-27	"	E-14	"	○	94	△	0.02	2.24
4-28	"	E-35	"	○	97	◎	0.01	2.25
4-29	"	E-44	"	○	96	○	0.02	2.22
4-30	IV-13	-	"	×	80	×	0.09	2.19
4-31	"	E-7	"	△	92	△	0.01	2.24
4-32	"	E-35	"	○	96	○	0.02	2.26
4-33	I-6	E-37	-	△	87	○	0.02	2.19
4-34	"	"	II-9 (塩酸)	△	93	◎	0.01	2.23
4-35	"	"	II-10	○	95	◎	0.02	2.27
4-36	"	"	II-11	○	96	◎	0.01	2.26
4-37	"	"	II-14	△	99	◎	0.01	2.24
4-38	"	"	II-15	○	99	◎	0.01	2.26
4-39	"	"	II-17	○	98	◎	0.01	2.26
4-40	"	"	II-60	△	92	◎	0.03	2.24
4-41	"	"	II-118	○	94	◎	0.01	2.25
4-42	"	"	III-1 (塩酸)	○	96	◎	0.01	2.25
4-43	"	"	III-8 (塩酸)	○	97	◎	0.02	2.24
4-44	"	"	III-16	○	94	◎	0.01	2.25
4-45	"	"	III-24 (塩酸)	○	99	◎	0.01	2.27
4-46	"	"	III-41 (塩酸)	○	95	◎	0.03	2.24
4-47	"	"	III-48	○	99	◎	0.01	2.27

【0146】

【表4C】

75

76

No.	添加物 (a) 25g	添加物 (b) 30g	添加物 (c) (塩) 0.6mol	保存後の錠剤の様子	保存後のCD-3の残存率(%)	補充タンク内での溶解性	ランニング処理後	
							Dmin (Y)	Dmax (Y)
4-48	"	"	III-59 (塩酸)	○	95	◎	0.02	2.26
4-49	"	"	S-2	○	93	◎	0.01	2.25
4-50	"	"	S-4	○	93	◎	0.01	2.25
4-51	"	"	S-9	○	98	◎	0.01	2.26
4-52	"	"	S-37	△	99	○	0.01	2.24
4-53	"	"	S-44	○	94	○	0.02	2.25
4-54	"	"	S-64	○	99	◎	0.01	2.27
4-55	"	"	S-73	○	99	◎	0.01	2.26

実施例5

本実施例では前記実施例と異なり、固形発色処理剤として、以下の方法で顆粒に作成した。

【0147】発色現像補充用顆粒

操作 (A)

現像主薬のCD-3 [4-アミノ-3メチル-N-エチル-N-[β-(メタンスルホンアミド)エチル]アニリン硫酸塩] 100.0gを空気ジェット微粉碎機中で平均粒径10μmになるまで粉碎する。この微粉末を市販の流動層噴霧造粒機中で室温にて約5分間、4.5mlの水を噴霧することにより造粒後、60℃で8分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0148】操作 (B)

添加物 (c) (表4A~Cと同様) 0.6molを操作 (A) と同様、粉碎、造粒する。水の噴霧量は3.0mlとし、造粒後、50℃で10分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0149】操作 (C)

添加物 (b) (表4A~Cと同様) 30.0g、炭酸カリウム500g、臭化カリウム0.3g、添加物 (a) (表4A~Cと同様) 25.0g、p-トルエンスルホン酸ナトリウム100g、水酸化カリウム200gを操作 (A) と同様、粉碎した後、市販の混合機で均一に混合する。次に操作 (A) と同様、水の噴霧量を200mlとし、造粒を行う。造粒後、造粒物を70℃で15分間乾燥する。次に造粒物を真空中で40℃にて2時間乾燥して水分をほぼ完全に除去する。

【0150】操作 (D)

上記操作 (A) ~ (C) で調整した造粒物を25℃で40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合する。次に混合物を300個の包装材料に

収まるように均等に分けた。

【0151】漂白定着補充用錠剤、安定補充用錠剤については、実施例3で用いたものと同様である。

【0152】コニカ (株) 製のQAペーパーType A5を常法により露光後、上記に示した処理剤を用い、CLEPP-1711自現機改良型 (以下に示す補充方式が可能になったもの) でランニングテストを行った。

【0153】自現機の標準処理条件、自現機処理液の準備は以下に示したことを除いて、実施例4と同様である。

【0154】本実施例では、発色現像補充用顆粒を以下の条件で保存後、1包装につき25.6mlの温水で溶解してから、処理タンクに補充する方法をとった。尚、前記の溶解は自現機に取りつけられた箇所で行われた。

【0155】保存条件: 50℃、55%RHで3週間-3℃、20%RHで2週間

実際にランニングテストで使う各顆粒が足りない場合は、同様の作成方法を繰り返すものとし、発色現像補充用顆粒においては、先に挙げた条件で保存してから使用した。

【0156】ランニングテストは、発色現像補充用顆粒が2700包装、補充されるまで行った。

【0157】保存後の顆粒の様子、温水との溶解性、ランニング処理後のD_{min} (Y)、D_{max} (Y) について観察し、本発明の効果が得られた。

【0158】保存条件及び固形処理剤の形態や補充方法がどのようなものであっても、写真性能としては安定したものが得られたことがわかり、本発明は、目的を十分に満たすことができたといえる。

【0159】

【発明の効果】本発明によれば、第1に社会環境に適合したハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供でき、

(40)

特開平6-3787

77

78

第2に溶解不良やそれに伴う問題が生じないハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供でき、第3に保存性に

優れたハロゲン化銀写真感光材料用固形発色現像処理剤及び該固形発色現像処理剤を用いた処理方法を提供することができる。